

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-73003

(43)公開日 平成6年(1994)3月15日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 D 207/452		8314-4C		
C 0 8 K 5/28		7242-4J		
	5/3415	7242-4J		
C 0 8 L 79/08	L R B	9285-4J		
G 0 3 F 7/008				

審査請求 未請求 請求項の数 2(全 17 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平4-229791	(71)出願人	000003078 株式会社東芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地
(22)出願日	平成4年(1992)8月28日	(72)発明者	大場 正幸 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株 式会社東芝総合研究所内
		(72)発明者	真竹 茂 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株 式会社東芝総合研究所内
		(74)代理人	弁理士 則近 憲佑

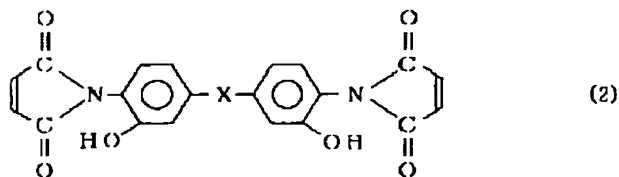
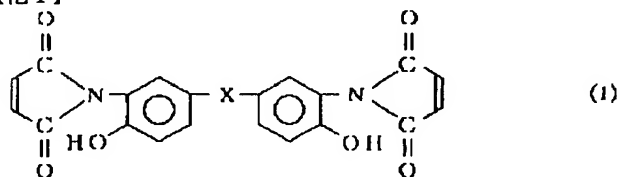
(54)【発明の名称】 ビスマレイミド化合物及び感光性樹脂組成物

(57)【要約】

きる。

【構成】 下記一般式(1)及び(2)のいずれかにて示されるビスマレイミド化合物をポリイミド、ポリアミド酸及び感光剤と配合する。

【化1】



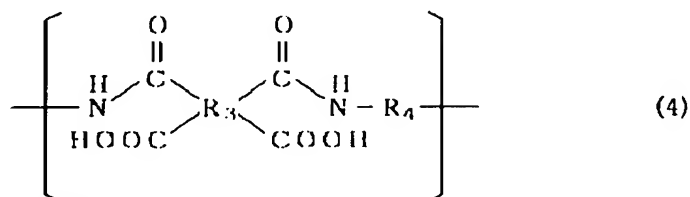
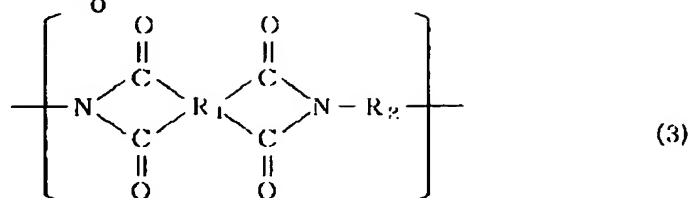
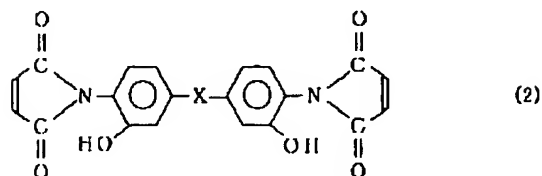
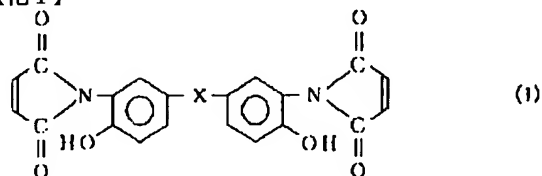
(式中、Xは単結合又は2価の有機基を表す。)

【効果】 基体との密着性に優れたポリイミド膜パターンを、アルカリ現像による簡単なプロセスで解像度高く形成することが可能な感光性樹脂組成物を得ることがで

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式（1）及び（2）のいずれかにて示されることを特徴とするビスマレイミド化合物。

## 【化1】



（式中、R<sub>1</sub>、R<sub>3</sub>は4価の有機基、R<sub>2</sub>、R<sub>4</sub>は2価の有機基を表す。）

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、新規なビスマレイミド化合物及びこれを用いた感光性樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】半導体装置において、デバイスを外部環境の影響から保護しその信頼性を高める目的で、デバイス表面に保護膜（パッシベーション膜）を設ける処理がなされている。一般的に、前記保護膜の材料としては絶縁性等の電気特性、及び耐熱性に優れたポリイミド樹脂が広く用いられている。また、半導体装置の多層配線構造における層間絶縁膜としても、ポリイミド樹脂が広く使用されている。

【0003】上記のようなポリイミド樹脂によるパッシベーション膜又は層間絶縁膜の形成は、例えば以下に示す手順によって行なわれる。すなわち該ポリイミド樹脂の前駆体であるポリアミド酸のワニス、を所定の半導体デバイス表面上に塗布する。これを加熱処理することにより、前記ポリアミド酸の環化反応に伴う熱硬化が生じ、ポリイミド膜が成膜される。次いでポリイミド膜表

（式中、Xは単結合又は2価の有機基を表す。）

【請求項2】 下記一般式（3）で示される反復単位を有するポリイミド並びに下記一般式（4）で示される反復単位を有するポリアミド酸及びその誘導体の少なくとも1種と、

請求項1記載のビスマレイミド化合物と、感光剤とを含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。

## 【化2】

面上にフォトリソ膜を設け、該フォトリソ膜を耐エッチングマスクとして、下地のポリイミド膜の選択エッチングを行なうことにより、所望のパターンを有するポリイミド樹脂のパッシベーション膜又は層間絶縁膜を形成する。而るに、このようなプロセスでは、ポリイミド膜の形成、及びパターン形成のためのエッチングを独立した2つの工程で行なうことが必要となり、工程の複雑化が問題となる。

【0004】さらに近年、フォトリソとしての感光性を備えたポリイミドを用いて前述したような工程を簡略化することが試みられている。例えば特公昭59-52822号には、ポリアミド酸と感光性成分としてのアクリロイル基を有する化合物と共重合モノマとしてのマレイミド化合物と増感剤等とが配合されてなる感光材料が開示されている。しかしながら、このような感光性ポリイミドではパターン形成の際の現像液として有機溶剤が用いられるため、現像時にパターンが膨潤して解像度を高めることが困難であるという問題があった。またこのような問題に鑑み、特開昭64-60630号にはフェノール性水酸基を有するポリイミド及び感光剤からなるアルカリ現像の可能な感光性ポリイミドが示されているが、この感光性ポリイミドにおいては、パターン形成後のポリイミド膜

と基体との十分な密着性が得られていない。

【0005】

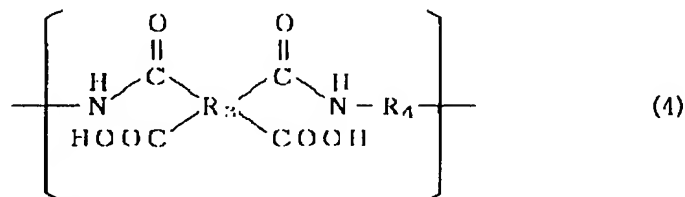
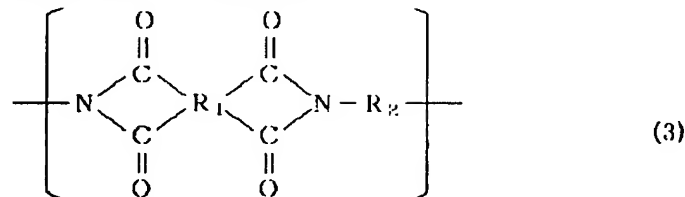
【発明が解決しようとする課題】 上述したように、アルカリ現像によるポリイミド膜パターンの形成が可能な感光性ポリイミドが現在要望されているが、このような感光性ポリイミドではこれまで、得られるポリイミド膜と基体との密着性が不充分である等の不具合があった。

【0006】 本発明はこのような問題を解決してアルカリ可溶性を有し、例えば感光性ポリイミド中に配合したときアルカリ現像によるポリイミド膜パターンの形成を可能にするとともに、基体との密着性を高めることのできるビスマレイミド化合物及びこれを用いた感光性樹脂組成物を提供することを目的としている。

【0007】

【課題を解決するための手段及び作用】 本発明は、下記一般式(1)及び(2)のいずれかにて示されるビスマレイミド化合物であり、さらには下記一般式(3)で示される反復単位を有するポリイミド並びに下記一般式

(4)で示される反復単位を有するポリアミド酸及びそ



(式中、 $R_1$ 、 $R_3$ は4価の有機基、 $R_2$ 、 $R_4$ は2価の有機基を表す。)

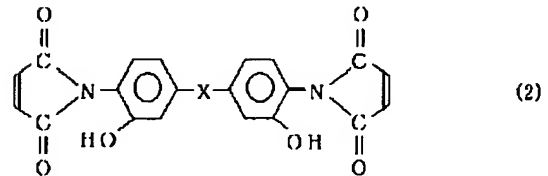
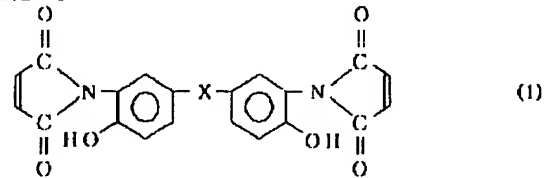
【0010】 本発明のビスマレイミド化合物は、芳香環に直接結合した水酸基、すなわちフェノール性水酸基を有する点で特徴的である。以下、まずこの本発明のビスマレイミド化合物について説明する。

【0011】 本発明のビスマレイミド化合物は、適当な有機溶剤中0～50℃の条件で、下記一般式(5)又は(6)で示されるジアミノ化合物1モルに対し2.0～3.0モル程度の無水マレイン酸を反応せしめ、下記一般式(7)又は(8)で示されるビスマレアミド酸を得た後、得られたビスマレアミド酸を脱水環化させてイミド化することにより合成することができる。このとき前記

の誘導体の少なくとも1種と前記ビスマレイミド化合物と感光剤とを含有する感光性樹脂組成物である。

【0008】

【化3】



(式中、Xは単結合又は2価の有機基を表す。)

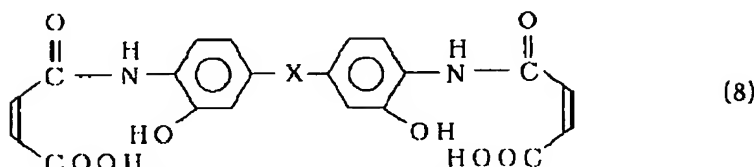
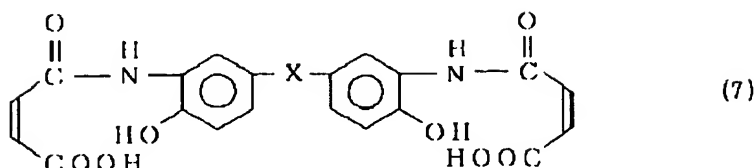
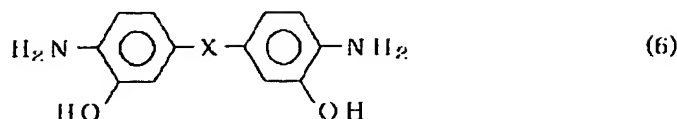
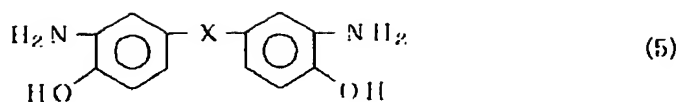
【0009】

【化4】

有機溶剤としては、通常アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等が用いられる。さらに上記ジアミノ化合物としては、具体的には3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシビフェニル、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフロプロパン、2,2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)ヘキサフロプロパン等が挙げられる。

【0012】

【化5】



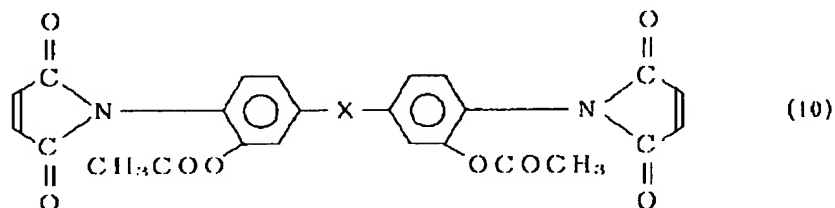
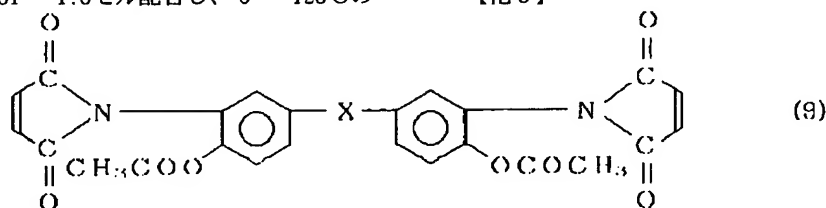
(式中、Xは単結合又は2価の有機基を表す。)

【0013】またここで、前記ビスマレアミド酸を脱水環化させるためには、脱水剤として無水酢酸を用いることが好ましい。具体的には、上記ジアミノ化合物の使用量1モル当り無水酢酸を2～10モル、さらに触媒として酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸マンガン、酢酸マグネシウム、酢酸コバルト等の金属化合物を0.01～0.5モルとトリエチルアミン、ピリジン、塩化コリン等の第三級アミンを0.01～1.0モル配合し、0～120℃の

条件で反応させる。ただしこの反応の際には、ビスマレイミド酸が脱水環化によりイミド化すると同時にビスマレアミド酸中の水酸基がアセチル化され、下記一般式(9)又は(10)で示されるジヒドロキシビスマレイミドジエステルが生成する。従って、引き続いて前記ジヒドロキシビスマレイミドジエステルのアセチル基を加水分解して、目的のビスマレイミド化合物を得る。

【0014】

【化6】



(式中、Xは単結合又は2価の有機基を表す。)

【0015】すなわち、例えば前記ジヒドロキシビスマレイミドジエステルを反応系より分離取得して乾燥した後、これをイオウ又はリンのオキシ酸に溶解させる。このイオウ又はリンのオキシ酸としては、硫酸、チオ硫酸、亜硫酸、正リン酸、正亜リン酸、ピロリン酸、ポリリン酸等が挙げられ、これらは1種又は2種以上を混合して用いることができる。さらにこのとき、ジヒドロキ

シビスマレイミドジエステルの溶解度を高めるために、前述したような有機溶剤、好ましくはN, N'-ジメチルホルムアミドをイオウ又はリンのオキシ酸と併用してもよい。次いで、得られたジヒドロキシビスマレイミドジエステルの溶液を氷水または冷水中に徐々に滴下してアセチル基を加水分解することによって前記一般式

(1)又は(2)で示される目的のビスマレイミド化合物が沈殿物として生成し、この後所望により沈殿物を濾

過、洗浄、乾燥させて純度の高い本発明のビスマレイミド化合物を得る。

【0016】なお以上は、前記一般式(7)又は(8)で示されるビスマレイミド酸を脱水環化させる際に、脱水剤として無水酢酸を用いる場合について説明したが、本発明のビスマレイミド化合物の合成法はこれに限定されず、例えば前記ビスマレイミド酸を触媒であるp-トルエンスルホン酸及びクロロベンゼン又はキシレンの存在下で50～120℃に加熱して、加熱脱水によりビスマレイミド酸をイミド化せしめて本発明のビスマレイミド化合物を得ることもできる。

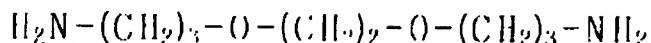
【0017】次に、本発明の感光性樹脂組成物は、上述したようなビスマレイミド化合物と、前記一般式(3)で示される反復単位を有するポリイミド並びに前記一般式(4)で示される反復単位を有するポリアミド酸及びその誘導体の少なくとも1種と、感光剤とを配合することにより調製される。本発明において用いられるポリイミド及びポリアミド酸は、それぞれ前記一般式(3)及び(4)で示される反復単位を有するものであれば特に限定されず、テトラカルボン酸二無水物とジアミンを反応させることにより前記ポリアミド酸が、またこのポリアミド酸を環化させることにより前記ポリイミドが容易に合成される。

【0018】このとき用いることができるテトラカルボン酸二無水物としては、特に限定されないが、例えばピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2-ビス〔5-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル〕プロパン二無水物、2, 2-ビス〔4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル〕プロパン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ベリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボン酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフロロプロパン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ジメチルシラン二無水物、1, 4-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニルジメチルシリル)ベンゼン二無水物、1, 3-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン二無水物等が挙

げられる。これらは1種又は2種以上を混合して用いることができる。

【0019】また、ジアミンとしては特に限定されないが、芳香族ジアミンを用いることが好ましく、例えば、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、2, 4-トリレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフロロプロパン、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルケトン、4, 4'-ジアミノジフェニルケトン、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、ビス(4-アミノフェニル)ジメチルシラン、1, 3-ビス(4-アミノフェニル)-1, 1, 3, 3-テトラジメチルシロキサン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、4-メチル-2, 4-ビス(4-アミノフェニル)-1-ペンテン、4-メチル-2, 4-ビス(4-アミノフェニル)-2-ペンテン、1, 4-ビス(α, α-ジメチル-4-アミノベンジル)ベンゼン、イミノ-ジ-p-フェニレンジアミン、1, 5-ジアミノナフタレン、2, 6-ジアミノナフタレン、4-メチル-2, 4-ビス(4-アミノフェニル)ペンタン、5(または6)-アミノ-1-(4-アミノフェニル)-1, 3, 3-トリメチルインダン、ビス(4-アミノフェニル)ホスフィンオキシド、4, 4'-ジアミノアゾベンゼン、4, 4'-ジアミノジフェニル尿素、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、2, 2-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゾフェノン、4, 4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、4, 4'-ビス〔4-(α, α-ジメチル-4-アミノベンジル)フェノキシ〕ベンゾフェノン、4, 4'-ビス〔4-(α, α-ジメチル-4-アミノベンジル)フェノキシ〕ジフェニルスルホン、2, 2-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕ヘキサフロロプロパン等の芳香族ジアミンが挙げられる。なお、これらの芳香族ジアミンの芳香核の水素原子が、塩素原子、フッ素原子、臭素原子、メチル基、メトキシ基、シアノ基、フェニル基等の群より選択される少なくとも1種の置換基により置換された化合物であってもよい。さらには、上述した芳香族ジアミンの他にも、例えば、ジメチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミ

ン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、1, 2-ビス(3'-アミノプロポキシ)エタン、



【0021】1, 4-ジアミノシクロヘキサン、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、1, 4-ビスアミノメチルシクロヘキサン、1, 3-ジアミノシクロヘキサン、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルイソプロパン、1, 4-キシリレンジアミン、2, 6-ジアミノピリジン、2, 4-ジアミノ-S-トリアジン、1, 3-ビス(γ-アミノプロピル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 4-ビス(γ-アミノプロピルジメチルシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノブチル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ビス(γ-アミノプロピル)-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサン等が挙げられる。これらは1種又は2種以上を混合して用いることができる。

【0022】また、本発明において用いられるポリアミド酸誘導体としては、例えば、上記したようなポリアミド酸のエステル等が挙げられる。このようなポリアミド酸のエステルの合成法としては、上記したようなテトラカルボン酸二無水物とアルコール、フェノール、アルコキシド等を反応せしめテトラカルボン酸のエステルを生成させた後、上記したようなジアミンと反応せしめる方法等が採用され得る。

【0023】さらに本発明では、感光性樹脂組成物のアルカリ可溶性及び溶媒可溶性を高める観点から、前記一般式(3)で示される反復単位を有するポリイミドにおいて、この反復単位中における有機基R<sub>2</sub>がフェノール性水酸基を有していることが好ましい。このようなポリイミドは、まず上述したようなテトラカルボン酸二無水物とフェノール性水酸基を有するジアミンとを反応させポリアミド酸を生成させた後、このポリアミド酸を環化させることにより合成することができる。ここで前記フェノール性水酸基を有するジアミンとしては、例えば、3, 5-ジアミノ-1-ヒドロキシベンゼン、3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジアミノビフェニル、2, 2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)メタン、2, 2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)ヘキサフロプロパン、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフロプロパン等が挙げられる。これらは1種又は2種以上を混合して用いることができる。

【0020】

【化7】

【0024】なおこのとき、このようなフェノール性水酸基を有するジアミンと前述したようなフェノール性水酸基を有していないジアミンとを併用して、上記ポリイミドを合成することも可能である。この場合、ポリイミドの合成に用いられるフェノール性水酸基を有するジアミンの量は、全ジアミン中50モル%以上、さらには60モル%以上とすることが望ましい。この理由は、フェノール性水酸基を有するジアミンの量が少なすぎると、得られるポリイミドを配合することにより調製される本発明の感光性樹脂組成物において、アルカリ可溶性及び溶媒可溶性を効果的に高めることが困難となるからである。本発明では、上述したようにポリイミドの合成に当たって、フェノール性水酸基を有するジアミンとフェノール性水酸基を有していないジアミンとを併用することにより、最終的には骨格中にフェノール性水酸基を有する反復単位とフェノール性水酸基を有していない反復単位を含む共重合体構造のポリイミドが配合された感光性樹脂組成物が調製され得る。

【0025】本発明において、前記一般式(3)で示される反復単位を有するポリイミドの前駆体であるポリアミド酸並びに前記一般式(4)で示される反復単位を有するポリアミド酸及びその誘導体の合成は、通常有機溶媒中で前記テトラカルボン酸二無水物(又はテトラカルボン酸エステル)とジアミンとを重縮合させることにより行なわれる。このとき用いられる有機溶剤としては、例えば、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチル-ε-カプロラクタム、γ-ブチロラクトン、スルホラン、N, N-ジメチルスルホキシド、N, N, N', N'-テトラメチル尿素、テトラヒドロフラン、メチルセロソルブアセテート、ジクライム、シクロヘキサノン等が挙げられる。またこのようなポリアミド酸の合成において、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとの好ましい配合割合は、モル比で0.9~1.1:1であり、両成分が等モル配合されることがより好ましい。さらに反応条件としては、反応温度-10~100℃、反応時間0.5~24時間の範囲である。

【0026】こうして合成されるポリアミド酸の分子量については、本発明では特に限定されないが、基体に塗布した際に十分な物理的強度を有する膜が得られる程度に高分子量化されていることが好ましい。従ってこの観点から、ポリアミド酸の対数粘度(N-メチル-2-ピロリドン溶媒中において、ポリマー濃度0.5g/dl、30℃で測定)が0.10dl/g以上であることが好ましい。

【0027】以上のような条件で合成されたポリアミド酸は、溶液のまま用いてもよいし、またポリアミド酸溶

液を水、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、アセトン等の貧溶剤に注入してポリマーを析出させ、洗浄、乾燥して固体として回収した後使用してもよい。

【0028】本発明に係る前記一般式(3)で示される反復単位を有するポリイミドは、前駆体のポリアミド酸を環化させることにより得られるが、この環化は加熱処理又は化学処理によって行なわれる。加熱処理による方法では、ポリアミド酸溶液をトルエン、キシレン、クロロベンゼン等水と共沸混合物を形成する有機溶剤の存在下、イミド化により副生する水を共沸留去することにより環化反応が起こりポリイミドが生成される。また化学処理による方法では、ポリアミド酸溶液を無水酢酸、ポリリン酸、トリフェニルホスフィン、亜リン酸トリフェニル、ジシクロヘキシルカルボジイミド、トリエチルアミン、ピリジン、塩化コリン、酢酸ナトリウム、酢酸マンガ、酢酸コバルト等の存在下、 $-20 \sim 150^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で1分～24時間反応させることにより環化反応が起こりポリイミドが生成される。以上のような条件で合成されたポリイミドは、溶液のまま用いてもよいし、またポリイミド溶液を水、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、アセトン等の貧溶剤に注入してポリマーを析出させ、洗浄、乾燥して固体として回収した後、使用してもよい。

【0029】本発明の感光性樹脂組成物において、前記一般式(3)で示される反復単位を有するポリイミド及び前記一般式(4)で示される反復単位を有するポリアミド酸又はその誘導体が併用される場合、その配合割合は前記ポリイミドの配合量がこれらの合計量中20～99.9重量%に設定されることが好ましい。この理由は、ポリイミドの配合量が20重量%未満であるとパターン形成時に露光部、未露光部共に現像液に対する溶解速度が速く

なって、解像度の優れたパターンを形成することが困難となるおそれがある。逆にポリイミドの配合割合が99.9重量%を超えると、ポリアミド酸の配合によるポリイミド膜の機械的強度の向上の効果が得られなくなるからである。さらに、ポリイミドの配合割合が30～90重量%であることがより好ましい。

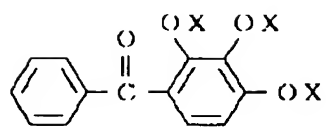
【0030】さらに本発明の感光性樹脂組成物では、前記一般式(1)及び(2)のいずれかにて示されるビスマレイミド化合物の配合量は、前記一般式(3)で示される反復単位を有するポリイミド並びに前記一般式

(4)で示される反復単位を有するポリアミド酸及びその誘導体の合計量に対し、0.1～50重量%とすることが好ましい。この理由は、ビスマレイミド化合物の配合量が少なすぎると、得られる感光性樹脂組成物の感光特性が不十分でかつパターン形成後のポリイミド膜パターンと基体との良好な密着性が得られず、逆にビスマレイミド化合物の配合量が多すぎると、前記ポリイミド膜パターンが脆くなりやはり基体との十分な密着性が得られない傾向があるからである。さらに、ビスマレイミド化合物の配合割合が5～30重量%であることがより好ましい。

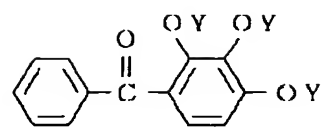
【0031】本発明において用いられる感光剤としては、分子中に $\alpha$ -キノンジアジド基を少なくとも1個有する $\alpha$ -キノンジアジド化合物又は分子中にナフトキノンジアジド基を少なくとも1個有するナフトキノンジアジド化合物のようなジアジド化合物が挙げられる。具体的には、以下の構造式で示される化合物(QD-1)～(QD-16)からなる群より選ばれた少なくとも1種の化合物等が使用され得る。

【0032】

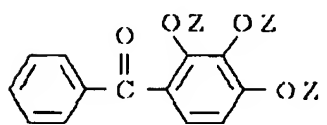
【化8】



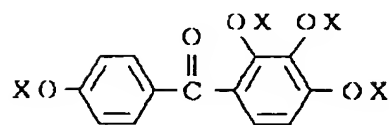
(QD-1)



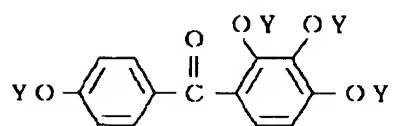
(QD-2)



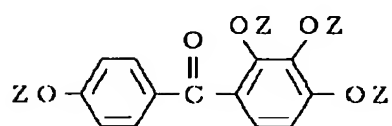
(QD-3)



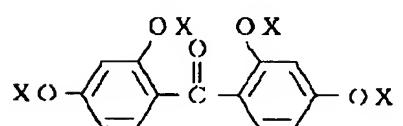
(QD-4)



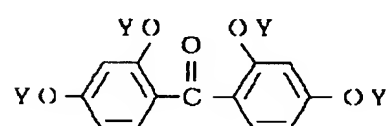
(QD-5)



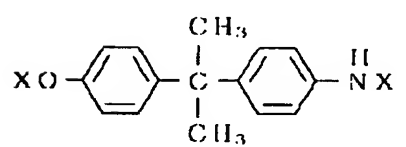
(QD-6)



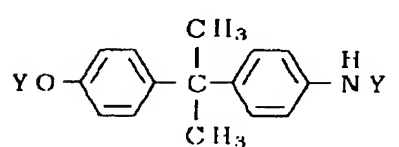
(QD-7)



(QD-8)



(QD-9)

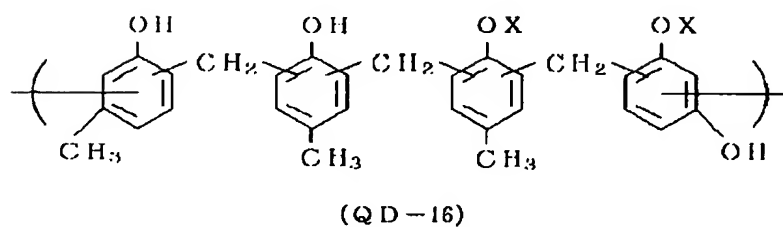
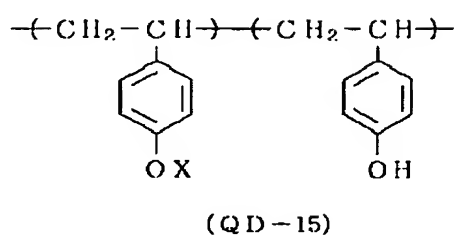
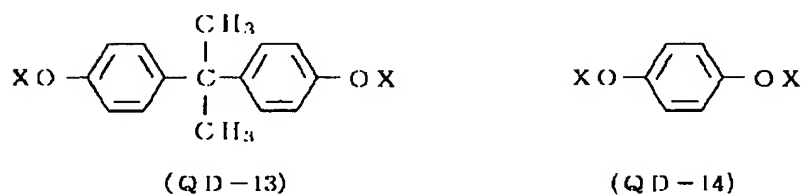
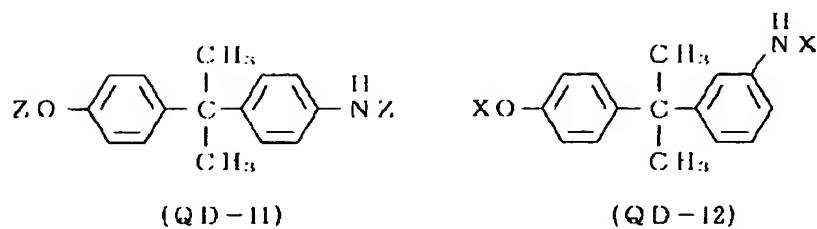


(QD-10)

[0033]

[化9]

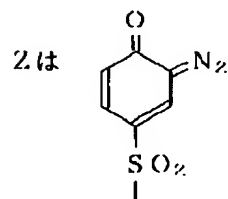
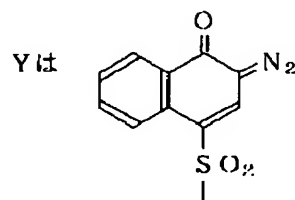
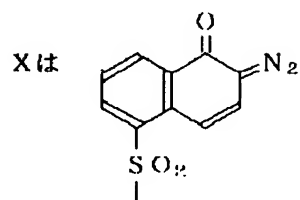




【0034】

(但し前記構造式中、

【化10】



を表す。)

【0035】これらの化合物のなかでも、前記(QD-1)及び(QD-2)のような2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノンの1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル類や、前記(QD-4)及び(QD-

5)のような2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンの1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル類、前記(QD-7)及び前記(QD-10)のような2-(4-アミノフェニル)-2-(4-ヒドロ

キシフェニル)プロパンの1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル類等は、本発明において特に好ましい感光剤である。

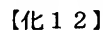
【0036】例えば、(QD-4)で示される2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルは、g線露光用感光剤として好適であり、また(QD-5)で示される2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルは前者よりも短波長の紫外線露光用感光剤として好適である。尚、この2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルにおいて、1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸による2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンのエステル化率は、通常前記ベンゾフェノン化合物における水酸基総数の40~100%となっている。換言すれば、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン1分子(水酸基数4)当たりの平均的ナフトキノンジアジドの導入数は1.6~4個であり、この感光剤は、前記ナフトキノンジアジドの導入数が1,2,3、又は4のスルホン酸エステルの混合物ということになる。

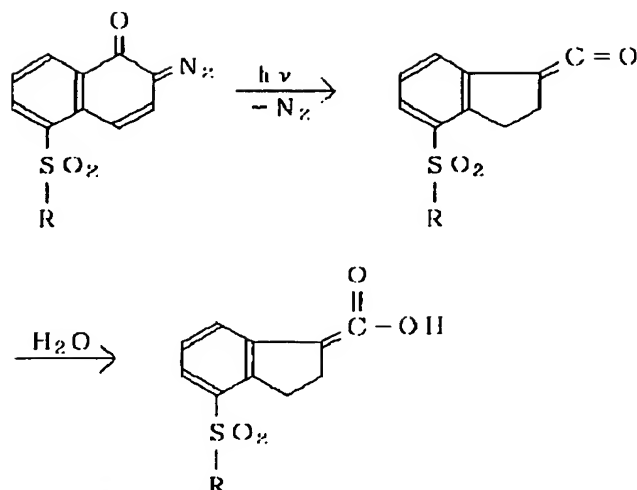
【0037】本発明において、前記感光剤の配合量は感光性樹脂組成物中1~50重量%であることが好ましい。この理由は、感光剤の配合量が少なすぎると感光性樹脂組成物の感度が不十分となり、感光剤の配合量が多すぎるとパターン形成後の感光剤の残渣のため、得られるポリイミド膜の特性が低下するおそれがあるからである。さらに、より好ましい感光剤の配合量は5~30重量%である。

【0038】また本発明の感光性樹脂組成物では、必要に応じて増感剤、染料、界面活性剤、アルカリ可溶性樹脂等を添加配合することもできる。尚、ここでアルカリ可溶性樹脂としては特に限定されないが、例えば、ポリ-p-ビニルフェノール、ポリ-o-ビニルフェノール、ポリ-m-イソプロペニルフェノール、m,p-クレゾールノボラック樹脂、キシレゾールノボラック樹脂、p-ビニルフェノール及びメタクリル酸メチルの共重合体、p-イソプロペニルフェノール及び無水マレイン酸の共重合体、ポリメタクリル酸、以下の各反復単位を含む各ポリマー；

【0039】

【化11】





【0044】続いて、前述したような露光を行なった後の樹脂層に対して、アルカリ水溶液を使用した浸漬法、スプレー法等により現像処理を行なう。このアルカリ水溶液には、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等の無機アルカリ水溶液、又はプロピルアミン、ブチルアミン、モノエタノールアミン、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、トリメチルアンモニウムヒドロキシド、ヒドラジン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチル-2-ヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキシド等からなる群より選ばれる少なくとも1種の有機アルカリ水溶液等が使用され得る。また前記したようなアミン化合物に、メタノール、エタノール、2-プロパノール、エチレングリコール、セロソルブ、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ジエチレングリコール、エチルカルビトール、水等の本発明の感光性樹脂組成物の貧溶媒、又はN-メチルピロリドン、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等の本発明の感光性樹脂組成物の溶媒を混合したものも使用され得る。

【0045】このとき、樹脂層の未露光部分では、ジアジド化合物がアルカリ水溶液に対する溶解性抑止剤として働き、樹脂成分単独のときよりも現像液に溶けにくくなっている。一方露光部分では、上述した光反応により、ジアジド化合物が前記カルボン酸に変化している。このカルボン酸のカルボキシル基がアルカリ水溶液中のアルカリ金属イオン又はアンモニウムイオン等と反応して塩を形成し、露光部分が現像液に溶解する。従って前記樹脂層では、このような現像処理によって未露光部分のみが残存する。すなわち本発明の感光性樹脂組成物は、その露光部分が現像液に対して可溶化するポジ型フォトレジストとしての機能を奏する。

【0046】尚、例えば前記一般式(3)で示される反復単位を有するポリイミドと感光剤としてのジアジド化合物のみを配合してなる従来の感光性樹脂組成物においては露光部分での光反応により生じる前記カルボン酸の作用だけでは、アルカリ現像液に対する溶解性が不充分

な場合がある。これは、前記ポリイミドがテトラカルボン酸二無水物とフェノール性水酸基を有していないジアミンとから合成されたものであるとき、特に顕著である。これに対し本発明の感光性樹脂組成物では、前記ビスマレイミド化合物を配合することにより、このビスマレイミド化合物におけるフェノール性水酸基が前記カルボン酸のカルボキシル基と同様の作用を有している。従ってビスマレイミド化合物のフェノール性水酸基も現像時同様にアルカリ塩を形成し、露光部分における樹脂層のアルカリ現像液に対する溶解性を助長することができる。

【0047】また本発明では、前述したような現像工程の後、現像液残渣等を除去する目的で、水、アルコール、アセトン、酢酸エステル類等によるリンス処理を行なってもよい。

【0048】次いで、前記の現像処理により所定のパターンが得られた樹脂層を所定温度で加熱する。これにより、樹脂層中の感光剤が除かれ、ポリアミド酸が含有されている場合このポリアミド酸の環化反応が起こり、ポリイミド膜が生成される。尚このときの加熱工程では、90℃から400℃まで徐々に昇温することが好ましい。これは、急激な昇温を行なうとポリイミド膜生成時にポリアミド酸の環化反応以外の好ましくない反応が生じるおそれがあるからである。

【0049】上述したような工程により得られるポリイミド膜パターンは、優れた電気絶縁性及び耐熱性を示し、しかも前述したように本発明のビスマレイミド化合物を用いたため、充分な基体との密着性を有していることから、半導体装置におけるパッシベーション膜又は層間絶縁膜として好適に機能する。またPEP(Photo Engraving Process)におけるエッチングマスクとして用いることもできる。

【0050】尚以上は、本発明のビスマレイミド化合物を用いた感光性樹脂組成物について詳述したが、本発明のビスマレイミド化合物の用途はこれに限定されず、例えばエポキシ樹脂と配合して積層板に供することもでき

る。このような本発明のビスマレイミド化合物を用いた積層板では、ビスマレイミド化合物がフェノール性水酸基を有していることに起因し前記エポキシ樹脂との反応性を備えているため、エポキシ樹脂とビスマレイミド化合物との架橋反応が生じ、結果としてフェノール性水酸基を有していないビスマレイミド化合物を用いたときよりも優れた耐熱性を得ることが可能となる。

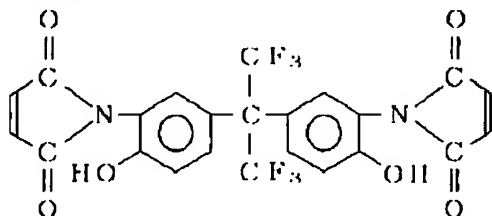
【0051】

【実施例】以下に、本発明を実施例により詳細に説明する。

#### (1) ビスマレイミド化合物の合成

##### 合成例 1

【0052】反応フラスコ中に、ジアミノ化合物として2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフロプロパン36.6g(0.10モル)及びアセトン100gを投入し、十分に攪拌して均一溶液とした。この溶液に無水マレイン酸20.6g(0.21モル)を徐々に添加し、室温で3時間攪拌を続けビスマレイミド酸を生成した。次に酢酸コバルト2.5g(0.01モル)、無水酢酸47g(0.46モル)及びトリエチルアミン2.0g(0.02モル)を添加して昇温し、アセトンの還流温度

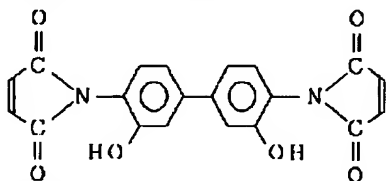


(BM-1)

##### 合成例 2

【0055】反応フラスコ中に、ジアミノ化合物として3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル21.6g(0.10モル)及びアセトン100gを投入し、十分に攪拌して均一溶液とした。この溶液に無水マレイン酸21.6g(0.22モル)を徐々に添加し、室温で5時間攪拌を続けビスマレイミド酸を生成した。次に酢酸コバルト2.5g(0.01モル)、無水酢酸47g(0.46モル)及びトリエチルアミン2.0g(0.02モル)を添加して昇温し、アセトンの還流温度で攪拌を3時間続けた後アセトン50gを留去して室温で冷却した。次いで、この反応液にメタノール100gを加えて沈殿物を生成せしめ、濾過、水洗、乾燥してジヒドロキシビスマレイミドジエステルを得た。

【0056】続いて前記ジヒドロキシマレイミドジエス



(BM-2)

#### (2) 感光性樹脂組成物の調製及びポリイミド膜パターンの形成

##### 実施例 1

で攪拌を2時間続けた後室温で冷却した。次いで、この反応液を水中に投入することにより沈殿物を生成せしめ、濾過、水洗、乾燥して粉末状のジヒドロキシビスマレイミドジエステル62.1gを得た(収率96%)。

【0053】続いて前記ジヒドロキシマレイミドジエステル20gを、50℃の温度条件で硫酸30gとN, N-ジメチルホルムアミド20gとの混合溶液に溶解させて溶液を調製し、この溶液を1lの氷水中に徐々に滴下することにより沈殿物を生成せしめ、この後濾過、水洗、乾燥して粉末状のビスマレイミド化合物を得た(収率67%)。図1に、得られたビスマレイミド化合物の赤外線吸収スペクトル図を示す。このビスマレイミド化合物は、以下に示す通り元素分析による各元素の分析値が計算値と良く一致していることから、下記化学式で示されるビスマレイミド化合物(BM-1)であることが確認された。

	C	H	N
計算値	52.48 %	2.30 %	5.32 %
分析値	52.57 %	2.23 %	5.41 %

【0054】

【化13】

テル20gを、50℃の温度条件で硫酸40gとN, N-ジメチルアセトアミド30gとの混合溶液に溶解させて溶液を調製し、この溶液を1lの氷水中に徐々に滴下することにより沈殿物を生成せしめ、この後濾過、水洗、乾燥して粉末状のビスマレイミド化合物を得た(収率73%)。このビスマレイミド化合物は、以下に示す通り元素分析による各元素の分析値が計算値と良く一致していることから、下記化学式で示されるビスマレイミド化合物(BN-2)であることが確認された。

	C	H	N
計算値	63.8%	3.2%	7.4%
分析値	63.2%	3.5%	7.0%

【0057】

【化14】

【0058】攪拌棒、温度計、滴下ロートを取り付けた反応フラスコ中に、五酸化リンによって乾燥した窒素ガスを通し、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラ

カルボン酸二無水物16.11g (0.05 モル) 及びN, N-ジメチルアセトアミド50gを注入した。そして、これらを十分に攪拌、混合して0℃まで冷却した。次に、2, 2-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) ヘキサフロロプロパン18.31g (0.05 モル) をN, N-ジメチルアセトアミド50gに溶解させ、この溶液を0℃で保持した前記反応フラスコ中に徐々に滴下した。こうして得られた混合液を、0～10℃にて6時間攪拌して、ポリアミド酸を合成した。尚、このポリアミド酸の濃度 0.5 g/dlのN-メチル-2-ピロリドン溶液について、30℃での対数粘度を測定したところ、0.51 dl/gであった。

【0059】次に、無水酢酸11.2g (0.11 モル) 及びピリジン 0.2g (0.0025 モル) をN, N-ジメチルアセトアミド10gに溶解させ、この溶液を前記ポリアミド酸/N-メチル-2-ピロリドン溶液に加えて、室温で18時間攪拌しポリアミド酸を環化させた。さらに、こうして得られた溶液を50容量%メタノール水溶液中に注入してポリイミドを析出させ、これを洗浄、乾燥して生成したポリイミドを固体として取得した。

【0060】続いて、同様の反応フラスコ中に3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物12.09g (0.0375 モル)、ピロメリット酸二無水物 2.73g (0.0125 モル) 及びN-メチル-2-ピロリドン60gを注入した。そしてこれらを十分に攪拌、混合して10℃まで冷却した。次いで、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル 9.41g (0.047モル) 及び1, 3-ビス (γ-アミノプロピル) -1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン 0.75g (0.003モル) をN-メチル-2-ピロリドン40gに溶解させ、この溶液を10℃で保持した前記反応フラスコ中に徐々に滴下した。こうして得られた混合液を10～15℃にて6時間攪拌して、ポリアミド酸を合成した。このポリアミド酸/N-メチル-2-ピロリドン混合液について、30℃において対数粘度を測定したところ、1.2dl/gであった。

【0061】次に、前記ポリイミド3g、前記(QD-4)の感光剤(平均エステル置換類3) 0.7g及び前記合成例1で得た(BM-1)のビスマレイミド化合物 1.0gをN-メチル-2-ピロリドン9gに溶解し、さらにこの溶液に前記ポリアミド酸/N-メチル-2-ピロリドン混合液3gを添加し、充分攪拌して均一な溶液とした後、細孔寸法 0.5μmのメンブランフィルターで濾過することによって本発明の感光性樹脂組成物のワニス調製した。

【0062】このワニスを、径5インチのシリコンウェハー上にスピナーを用いて塗布し、これを90℃のホットプレート上で20分間乾燥して、厚さ 5.1μmの樹脂層を形成した。その後露光機(キャノン社製:PLA 501F)により前記樹脂層の表面を所定のマスクを介して紫外線(11.0 mW/cm<sup>2</sup>, 405nm)で30秒間照射した(照

射量 330 mJ/cm<sup>2</sup>)。露光後、シリコンウェハーを濃度2重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間現像したところ、未露光部をほとんど侵蝕することなく、線幅4μmの微細かつ鮮明なレリーフパターンが得られた。さらに、得られたレリーフパターンに、90℃で30分間、150℃で30分間、250℃で30分間、320℃で30分間の熱処理を施し、樹脂層中のポリアミド酸をポリイミドに環化させた後も前記レリーフパターンが損なわれることがなく、4μmの幅の解像度が達成されていることが確認された。

【0063】また、同じ感光性樹脂組成物のワニスを、径3インチのシリコンウェハー上にスピナーを用いて塗布し、これを90℃のホットプレート上で20分間乾燥して、厚さ5μmの樹脂層を形成した。この後、この樹脂層に150℃で30分間、250℃で30分間、320℃で30分間の熱処理を施し、樹脂層中のポリアミド酸を環化させてポリイミド膜を形成した。

【0064】次いで、得られたポリイミド膜にナイフにより2mm角の大きさのゴバン目状の切り込みを入れ、粘着性セロハンテープを用いた剥離試験を行なったところ、ポリイミド膜はシリコンウェハーから全く剥れなかった。また、このポリイミド膜を120℃、2気圧の飽和水蒸気雰囲気中に100時間さらした後、同様の試験を行なってもポリイミド膜の剥れは全く認められず、本発明の感光性樹脂組成物によればシリコンウェハーとの優れた密着性を有するポリイミド膜を形成できることが確認された。

#### 実施例2～7

【0065】表1及び表2に示す原料組成で前記実施例1と同様の方法により、実施例2～7に使用するポリイミド及びポリアミド酸を合成した(表1及び表2中には、係る樹脂成分の合成時に得られたポリアミド酸/N-メチル-2-ピロリドン溶液の対数粘度を併記した)。尚、実施例6では、ポリイミドの合成に当たって有機溶剤としてはN-メチル-2-ピロリドンを単独で使用し、また触媒としてピリジン 0.2gの代わりにトリエチルアミン 0.25gを使用してポリアミド酸を環化させた。

【0066】以下実施例1と同様に、前記ポリイミド及びポリアミド酸溶液(20重量%N-メチル-2-ピロリドン溶液)の少なくとも1種に前記(BM-1)又は(BM-2)のビスマレイミド化合物、前記(QD-4)又は(QD-9)の感光剤及びN-メチル-2-ピロリドンがそれぞれ表1及び表2に示した所定量配合されてなる実施例2～7の感光性樹脂組成物のワニスを調製した。尚、表1及び表2中で用いる略号は、それぞれ以下に示すテトラカルボン酸二無水物及びジアミンを表す。

テトラカルボン酸二無水物

PMDA:ピロメリット酸二無水物

BTDA : 3, 3', 4, 4' -ベンゾフェノンテトラ  
カルボン酸二無水物  
6FDA : 2, 2- (3, 4-ジカルボキシフェニル)  
ヘキサフロプロパン二無水物  
STDA : 3, 3', 4, 4' -ジフェニルスルホンテ  
トラカルボン酸二無水物ジアミン  
6FAP : 2, 2-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシ  
フェニル) ヘキサフロプロパン  
HAB : 3, 3' -ジヒドロキシ-4, 4' -ジアミ  
ノビフェニル

ODA : 4, 4' -ジアミノジフェニルエーテル  
BAPP : 2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキ  
シ) フェニル] プロパン  
HFBAPP : 2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノ  
キシ) フェニル] ヘキサフロプロパン  
TSL : 1, 3-ビス (γ-アミノプロピル) -1,  
1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン  
【0067】  
【表1】

		実 施 例								
		1	2	3	4	5	6	7		
ポ	テトラカルボン 酸二無水物 (g)	(g)	—	5.45	5.45	2.73	5.45	—	—	
		(モル)	—	0.025	0.025	0.0125	0.025	—	—	
		(g)	16.11	8.06	8.06	12.08	8.06	—	—	
		(モル)	0.05	0.025	0.025	0.0375	0.025	—	—	
リ	STDA	(g)	—	—	—	—	—	17.9	—	
		(モル)	—	—	—	—	—	—	0.05	—
イ	6FAP	(g)	18.31	18.31	—	18.31	18.31	—	—	
		(モル)	0.05	0.05	—	0.05	0.05	—	—	—
		(g)	—	—	10.81	—	—	—	—	—
		(モル)	—	—	0.05	—	—	—	—	—
ミ	BAPP	(g)	—	—	—	—	—	19.3	—	—
		(モル)	—	—	—	—	—	—	0.047	—
		(g)	—	—	—	—	—	—	0.74	—
		(モル)	—	—	—	—	—	—	0.003	—
ド	TSL	(g)	—	—	—	—	—	—	—	—
		(モル)	—	—	—	—	—	—	—	—
対数粘度 (dl/g)			0.51	0.49	0.72	0.54	0.49	0.48	—	
配 合 量 (g)			3	3	3	3	3	3	—	

【0068】

【表2】

		実 施 例							
		1	2	3	4	5	6	7	
ポ リ ア ミ ド 酸	テトラカルボン 酸二無水物 (g)	(g)	2.73	2.73	—	2.73	2.73	—	2.73
		(モル)	0.0125	0.0125	—	0.0125	0.0125	—	0.0125
		(g)	12.09	12.09	8.06	12.09	12.09	—	12.09
	BTDA	(モル)	0.0375	0.0375	0.025	0.0375	0.0375	—	0.0375
		(g)	—	—	11.11	—	—	—	—
		(モル)	—	—	0.025	—	—	—	—
	ODA	(g)	9.41	6.01	6.01	9.41	6.01	—	9.41
		(モル)	0.047	0.03	0.03	0.047	0.03	—	0.047
		(g)	—	—	6.98	—	—	—	—
	BAPP	(モル)	—	—	0.017	—	—	—	—
(g)		—	8.20	—	—	8.20	—	—	
(モル)		—	0.017	—	—	0.017	—	—	
TSL	(g)	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	—	0.75	
	(モル)	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	—	0.003	
	対数粘度 (dl/g)	1.2	1.5	1.2	1.2	1.5	—	1.2	
20重量%N-メチル-2-ピロリドン溶液 配合量 (g)		3	3	3	3	3	—	20	
ビスマレイミド化合物配合量 (g)		(BM-1)	1.0	1.0	1.0	1.0	—	2.0	
		(BM-2)	—	—	—	—	—	1.5	—
		(QD-4)	0.70	0.70	0.70	—	—	0.70	1.0
感光剤配合量 (g)		(QD-9)	—	—	—	0.70	0.70	—	
N-メチル-2-ピロリドン配合量 (g)		9	1	1	1	1	12	2	

【0069】これらのワニスについて、実施例1と同様の方法でシリコンウェハー上において成膜、露光、現像、熱処理を行ない、ポリイミド膜パターンを形成した。このときの成膜時の初期膜厚、露光時の照射量、現像時の現像液濃度、現像時間、得られたパターンの解像度を表3に示す。表3から明らかなように、実施例2～7においても高い解像度でポリイミド膜パターンが形成された。

【0070】さらに実施例2～7の感光性樹脂組成物について、実施例1と同様にシリコンウェハー上にポリイ

ミド膜を成膜し剥離試験を行なったところ、いずれもシリコンウェハーからポリイミド膜の剥離は全く認められなかった。次いで、ポリイミド膜を実施例1と同様飽和水蒸気中にさらした後同様の試験を行なったところ、やはりポリイミド膜の剥離は全くなく、これらの感光性樹脂組成物においても、シリコンウェハーとの密着性の高いポリイミドを形成できることが確認された。

【0071】

【表3】



	実 施 例						
	1	2	3	4	5	6	7
初期膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	5.1	5.3	5.1	4.8	5.3	8.0	4.0
光照射量 ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )	330	250	200	200	200	440	300
解像度 ( $\mu\text{m}$ )	4	4	5	4	4	6	5
現像液濃度 (重量%)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	4.0	2.0
現像時間 (秒)	60	60	60	60	60	140	60

【0072】

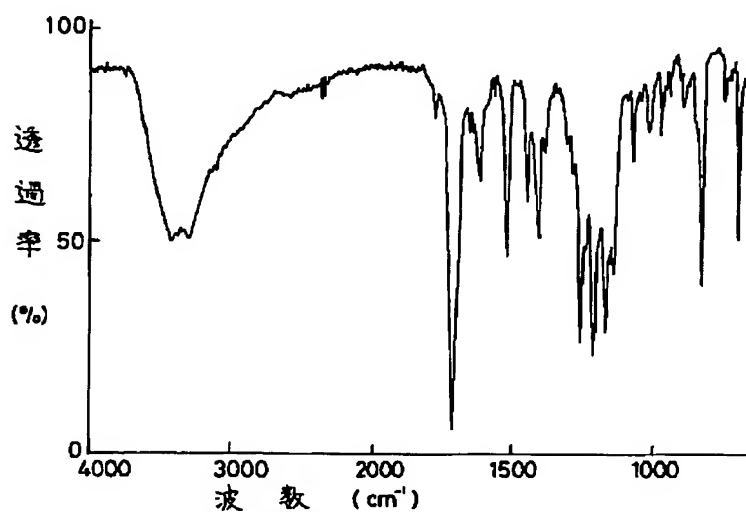
【発明の効果】以上詳述したように、本発明によればアルカリ可溶性を有するビスマレイミド化合物が提供され、さらにはこのビスマレイミド化合物を用いることによって、基体との密着性の高いポリイミド膜パターンを

アルカリ現像により形成することが可能な感光性樹脂組成物を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施例で得られたビスマレイミド化合物の赤外線吸収スペクトル図である。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

G 0 3 F 7/037

識別記号

5 0 1

庁内整理番号

F I

技術表示箇所